УДК 547.539.04

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НАФТАЛИНА С ИОДОМ В ПРИСУТСТВИИ СМЕСИ СЕРНОЙ И АЗОТНОЙ КИСЛОТ

В.К. Чайковский, А.Н. Новиков

Томский политехнический университет
E-mail: clg@mail.ru

Проведено систематическое исследование взаимодействия нафталина с иодом в присутствии смеси серной и азотной кислот в уксусной кислоте. Выделены и идентифицированы индивидуальные иодсодержащие вещества. Показано, что на состав продуктов реакции влияет время прибавления серно-азотной смеси, ее количество и температура проведения процесса.

Один из самых универсальных способов введения атомов иода в ароматические соединения с использованием смеси серной и азотной кислот, окисляющей иод, был предложен еще в середине прошлого века [1–3], однако осуществить иодирование конденсированных ароматических углеводородов с помощью этого метода ранее не удавалось. Так, попытка иодирования представителя конденсированных аренов – нафталина (**1а**) с использованием системы I_2-HNO_3-H_2SO_4 в уксусной кислоте, привела к целому букету веществ [4], большинство из которых выделить и идентифицировать не представлялось возможным.

Наши недавние исследования показали, что при взаимодействии с системой I_2-HNO_3-H_2SO_4 в уксусной кислоте нафталин образует ряд нитро- иод- и иоднитропроизводных. С помощью хромато-масс-спектроскопии (ХМС) был проведен анализ состава смесей веществ, полученных при различных параметрах процесса его иодирования и идентифицированы продукты этой реакции (табл. 1, 2).

При взаимодействии нафталина с иодом в уксусной кислоте в присутствии нитрующей смеси в зависимости от условий проведения реакции удается препаративно выделять из реакционной массы следующие индивидуальные продукты: 1-иод-4-нитронафталин (**1б**), 1,2,7-трииоднафталин (**1в**), 1,4-дииоднафталин (**1б**), 1-иоднафталин (**1б**) (Схема 1, в скобках указано время прибавления серно-азотной смеси).

Схема 1

Иодирование нафталина при 55...60 °С, мольном соотношении субстрат-иод 1:1 и прибавлении серно-азотной смеси в течение 4 ч, по данным ХМС (табл. 1) приводит к смеси веществ, состоящей из 1-иоднафталина (24 %), 1-нитронафталина (6 %), 1-иод-4-нитронафталина (58 %) и 1-иод-5-нитронафталина (12 %). Из нее удается выделить 1-иод-4-нитронафталин **1б** с препаративным выходом 29 %. Синтез иоднитропроизводного **1б** без использования двухкратного избытка иода дает смесь нитро- и иоднитронафталинов не поддающуюся разделению. Состав продуктов становится еще более разнообразным при ведении процесса при температуре 110...115 °С. В этом случае в реакционной массе обнаружены 1-нитронафталин (33 %), 1-иод-4-нитронафталин (28 %), 1-иод-5-нитронафталин (13 %), изомерные дииоднафталины (8 %), дииоднитронафталины (1,5 %) и трииоднафталин (16,5 %). Последнее вещество, соответствующее 1,2,7-трииодзамещенному нафталину **1в**, удается отделить от нитро- и иоднитропродуктов с помощью колоночной хроматографии. Препаративный выход соединения **1г** после перекристаллизации 5...6 %. При значительно более медленном прибавлении в реакционную среду смеси HNO_3 и H_2SO_4 (14...15 ч), разбавленной уксусной кислотой (1:1), увеличивается селективность по иодированию (табл. 3) и после хроматографической очистки от нитропродуктов и перекристаллизации полученной смеси изомерных дииоднафталинов из гексана с препаративным выходом 19 % удается получить 1,4-дииоднафталин **1г**. При мольном соотношении субстрат-иод 1:0,5 и времени прибавления смеси HNO_3 и H_2SO_4 10 ч, образуются моноиоднафталины с преобладанием α-изомера.

Если вместо субстрата **1а** иодировать 1-иоднафталин **1д**, то для получения 1,4-дииоднафталина **1г** время прибавления нитрующей смеси можно сократить до 9 ч. Дииодид **1г** при этом образуется с более высоким выходом – 35 % (Схема 2).

Схема 2

Обобщенные данные по препаративному синтезу иодпроизводных нафталина при иодировании системой иод – нитрующая смесь – уксусная кислота приведены в табл. 2.

По литературным данным [5] у моногалогеннафталинов с заместителем в положении 2 последующий галоген вступает в положение 8. В работе [6] выдвинуто предположение, что 2-иоднафталин (**1е**) иодируется системой иод-иодная кислота в положение 6. Однако, при иодировании 2-иоднафталина **1е** в присутствии серно-азотной смеси нами был препаративно выделен лишь трииоднафталин **1в** с вы-

Таблица 1. *Состав продуктов реакции взаимодействия нафталина с иодом в присутствии смеси серной и азотной кислот по данным ХМС*

№ синтеза	Время прибавл. нитр. смеси, ч	Т-ра реакции, °С	Продукты реакции	Содерж., % мас.	m/z, ($I_{отн.}$, %)
1	4*	55	1-Иоднафталин	24	254(M^+,100), 127(88), 101(5), 77(5), 63(3), 51(3)
			1-Нитронафталин	6	173(M^+,77), 157(2), 143(19), 127(100), 115(74), 101(16), 77(16), 63(9), 51(7)
			1-Иод-4-нитронафталин	58	299(M^+,72), 269(7), 241(23), 229(2), 200(2), 142(19), 126(100), 114(23), 98(7), 74(9), 50(5)
			1-Иод-5-нитро-нафталин	12	299(M+,31), 269(2), 253(7), 172(100), 142(21), 126(83), 114(60), 75(9), 75(7), 63(6), 39(3)
2	4*	110	1-Нитронафталин	33	173(M^+,77), 157(2), 143(19), 127(100), 115(74), 101(16), 77(16), 63(9), 51(7)
			1-Иод-4-нитро-нафталин	28	299(M^+,72), 269(7), 241(23), 229(2), 200(2), 142(19), 126(100), 114(23), 98(7), 74(9), 50(5)
			1-Иод-5-нитр-онафталин	13	299(M+,31), 269(2), 253(7), 172(100), 142(21), 126(83), 114(60), 75(9), 75(7), 63(6), 39(3)
			Изомерные дииоднитро-нафталины	1,5	425(M+,21), 395(7), 379(5), 298(100), 268(30), 252(35), 208(2), 171(35), 141(16), 125(42), 99(12), 75(17), 44(4)
			Изомерные дииоднафталины	8	380(M^+,100), 299(3), 269(2), 253(19), 190(14), 126(88), 114(16), 99(5), 74(9), 50(5)
			1,2,7-Трииоднафталин	16,5	506(M^+,100), 429(3), 379(15), 280(4), 252(74), 208(9), 181(10), 125(46), 99(13), 75(23), 45(8)
3	15*	100	1-Иоднафталин	9	254(M^+,100), 127(88), 101(5), 77(5), 63(3), 51(3)
			1,4-Дииоднафталин	36,5	380(M^+,100), 299(3), 269(2), 253(19), 190(14), 126(88), 114(16), 99(5), 74(9), 50(5)
			1,5-Дииоднафталин	6	380(M^+,100), 299(3), 269(2), 253(19), 190(14), 126(88), 114(16), 99(5), 74(9), 50(5)
			1-Иод-4-нитронафталин	37,5	299(M^+,72), 269(7), 241(23), 229(2), 200(2), 142(19), 126(100), 114(23), 98(7), 74(9), 50(5)
			1-Иод-5-нитро-нафталин	11	299(M+,31), 269(2), 253(7), 172(100), 142(21), 126(83), 114(60), 75(9), 75(7), 63(6), 39(3)
4	10**	100	1-Иоднафталин	62	254(M^+,100), 127(88), 101(5), 77(5), 63(3), 51(3).
			2-Иоднафталин	5,5	254(M^+,100), 127(87), 101(8), 77(7), 63(5)
			1-Нитронафталин	18	173(M^+,77), 157(2), 143(19), 127(100), 115(74), 101(16), 77(16), 63(9), 51(7)
			1-Иод-4-нитро-нафталин	14.5	299(M^+,72), 269(7), 241(23), 229(2), 200(2), 142(19), 126(100), 114(23), 98(7), 74(9), 50(5)

*Мольное соотношение нафталин-иод: *1:1; **1:0,5*

ходом ~12...14 %. Наряду с ним образовывалась значительная примесь иоднитропродуктов (Схема 3).

1е —($I_2+HNO_3+H_2SO_4$; 12 - 14 %)→ **1в** + Иоднитро-продукты

Схема 3

Так как образующееся в процессе прямого иодирования трииодпроизводное может возникать только из β-иодзамещенного нафталина **1е**, нами было исследовано моноиодирование нафталина в присутствии нитрующей смеси с целью изучения зависимости выхода соединений **1д** и **1е** от условий реакции.

Таблица 2. *Взаимодействие нафталина с иодом в присутствии серно-азотной смеси*

№ синтеза	Субстрат (50 ммоль)	К-во иода, г	К-во кислоты, мл			Время прибавл. нитр. смеси, ч	Общее время синтеза, ч	Т-ра р-ции, °С	Продукты реакции
			HNO_3	H_2SO_4	AcOH				
1	Нафталин (**1а**)	12,7	8,0	12	50	4	9	55	1-Иод-4-нитронафталин (**1б**)
2	Нафталин (**1а**)	12,7	8,0	12	50	4	9	115	1,2,7-Трииоднафталин (**1в**)
3	Нафталин (**1а**)	12,7	5,8	9,0	70	14	15	100	1,4-Дииоднафталин (**1г**)
4	Нафталин (**1а**)	6,35	2,8	4,9	50	8	10	100	1-Иоднафталин (**1д**)
5	1-Иоднафталин (**1д**)	6,35	3,5	5,5	50	9	11	100	1,4-Дииоднафталин (**1г**)
6	2-Иоднафталин (**1е**)	12,7	4,5	9,0	65	10	11	110	1,2,7-Трииоднафталин (**1в**)

Таблица 3. *Соотношение изомерных иоднафталинов **1д** и **1е** в смеси продуктов в зависимости от температуры реакции*

Т-ра реакции, °С	Выход смеси изомеров **1д** и **1е**, %	Соотношение изомерных иоднафталинов в смеси, %	
		1-иоднафталин **1д**	2-иоднафталин **1е**
40	47,0	95,0	5,0
55	53,5	94,5	5,5
75	55,0	93,0	7,0
95	61,5	92,0	8,0
115	56,7	89,5	10,5

Таблица 4. *Соотношение изомерных иоднафталинов **1д** и **1е** в продуктах реакции в зависимости от времени прибавления серно-азотной смеси при 110 °С*

Время прибавлен. нитрующей смеси, ч.	Содерж. азота в продуктах р-ции, %	Выход смеси изомеров, **1д** и **1е**, %	Соотношение изомерных иоднафталинов в смеси, %	
			1-иод-нафталин **1д**	2-иод-нафталин **1е**
1	2,32	23,0	59,0	41,0
2	1,86	32,0	66,0	34,0
4	1,45	41,8	80,5	19,5
6	1,13	53,5	89,0	11,0
8	0,94	58,0	91,0	9,0

Оказалось, что при повышении температуры от 50 до 115 °С содержание продукта **1е** повышается на 5,5 % и составляет 10,5 % (табл. 3). При сокращении времени прибавления нитрующей смеси, доля 2-иоднафталина **1е** в продуктах реакции увеличивается до 41 % наряду со значительным снижением общего выхода обоих изомеров **1д** и **1е** за счет образования нитропродуктов (табл. 4).

Экспериментальная часть

Строение продуктов иодирования определяли на основании их спектральных характеристик и аналитических данных.

ИК-спектры сняты на спектрометре "UR-20" в нуйоле. Спектры ЯМР 1Н записывали на спектрометре "Tesla BS-497" (100 МГц, внутренний стандарт – ГМДС, растворитель – C_6D_6). Химические сдвиги приведены относительно ТМС. Хромато-масс-спектры получены на приборах HP-5972 и HP-5890 (ЭУ, 70 эВ, кварцевая капиллярная колонка HP – 5,30 м×0,25 мм, неподвижная фаза – сополимер 95 % диметилсилоксана и 5 % дифенилсилоксана, толщина – 0,25 мкм). Температуры плавления определяли на микронагревательном столике Boetius. Элементный анализ осуществляли методом Прегля и Дюма. Контроль за ходом реакции и чистотой полученных продуктов вели методом тонкослойной хроматографии на пластинках Silufol UV-254. Пятна проявляли в УФ-свете. Препаративное разделение продуктов осуществляли с помощью колоночной хроматографии с SiO_2 (40/100 мкм). Анализ методом высокоэффективной жидкостной хроматографии осуществляли на хроматографе HP-1090 (колонка 250×4,6 мм, заполнена силикагелем Zorbax Sil, элюент – метанол – вода 40:60 об. %, расход 1 мл/мин, детектор 230 и 284 нм).

Синтез иодпроизводных нафталина (общая методика). К растворенному в ледяной уксусной кислоте субстрату **1а** прибавляли иод, 3 мл четыреххлористого углерода, нагревали смесь до 50...115 °С и при интенсивном перемешивании по каплям добавляли смесь из азотной (1,4 г/см^3) и серной (1,84 г/см^3) кислот, разбавленную ледяной уксусной кислотой в отношении 1:1. Количества загружаемых в реакцию веществ, время реакции, индивидуальные условия синтеза даны в табл. 2. По окончании синтеза реакционную массу промывали водой и раствором Na_2SO_3. Продукты экстрагировали дихлорметаном 2×50 мл и сушили $CaCl_2$. Растворитель отгоняли. Дальнейшую очистку проводили индивидуально.

Перед хроматографическим и хромато-масс-спектрометрическим определением состава полученных смесей пробу предварительно очищали от смолистых примесей на короткой колонке с SiO_2, элюируя бензолом.

Способы препаративного выделения веществ **1б, 1в, 1г, 1д** приведены ниже.

1-Иод-4-нитронафталин (1б). Твердый осадок, полученный после синтеза № 1, хроматографировали для отделения от нитронафталинов на колонке с SiO_2, элюируя CCl_4. После удаления CCl_4 продукт **1б** трижды перекристаллизовывали из этанола. Выход 4,35 г (29 %). Т. пл. 120...122 °С (лит. 123 °С [7]).

1,2,7-Трииоднафталин (1в). Продукт **1в**, полученный после синтеза № 2, очищали от примеси нитросоединений хроматографированием на колонке с SiO_2, элюируя гексаном. Гексан отгоняли. 1,2,7-Трииоднафталин **1в** – белое волокнистое вещество. Выход 2,73 г (5,5 %). Т. пл. 160...161 °С (этилацетат). ИК-спектр (нуйол) 870 $см^{-1}$, (деформационные колебания связей С-Н изолированного атома водорода), 830 $см^{-1}$ (деформационные колебания С-Н-связей двух смежных водородов). ЯМР ^1H (C_6H_6, δ, м.д.) 7,61 (2-α-Н), 8,11 (2-β-Н) и 8,77 (1Н). Масс-спектр: 506(M^+,100), 429(3), 379(15), 280(4), 252(74), 208(9), 181(10), 125(46), 99(13), 75(23), 45(8).

1,4-Дииоднафталин (1г). Твердый продукт (синтез № 3) очищали от примеси нитросоединений хроматографированием на колонке с SiO_2, элюируя гексаном. Гексан отгоняли. Изомерную смесь дииоднафталинов кристаллизовали из гептана. Выход соединения **1г** 4,6 г (24 %). Т. пл. 108...110 °С (лит. 108...110 °С [7]).

1-Иоднафталин (1д). Реакционную массу, полученную после первичной обработки синтеза № 4, хроматографировали для удаления нитросоединений на колонке с с SiO_2, элюируя гексаном. Гексан отгоняли. 2-Иоднафталин, содержащийся в виде примеси, удаляли перегонкой с водяным паром. Получили масло **1д**. Выход 7,74 г (61 %). Т. кип. 302...305 °С (лит. 305 °С [7]).

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобразования РФ. Грант № Э02-5.0-176.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тронов Б.В., Новиков А.Н. Иодирование бензойной кислоты и бензойного альдегида в присутствии азотно-серной нитрующей смеси // Сообщения о научных работах Всес. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. – 1953. – Вып. 3. – С. 9–11.
2. Новиков А.Н. Прямое иодирование бензола, толуола, хлорбензола, иодбензола и п-нитротолуола // Журнал общей химии. – 1954. – Т. 24. – № 4. – С. 655–657.
3. Тронов Б.В., Новиков А.Н. Галогенирование ароматических углеводородов и их производных в присутствии нитрующей смеси // Известия вузов. Химия и хим. технология. – 1960. – Т. 3. – № 5. – С. 872–875.
4. Новиков А.Н., Чайковский В.К. Синтез ацетиленовых соединений и бис-α-дикетонов на основе дииодидов аценафтена и нафталина. // Журнал органической химии. – 1980. – Т. 16. – Вып. 1. – С. 157–160.
5. Suzuki H., Nakamura K., Goto R. The direct iodination of polyalkylbenzenes bearing bulky groups // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1966. – V. 39. – № 1. – P. 128–131.
6. Дональдсон Н. Химия и технология соединений нафталинового ряда. – М.: Госхимиздат, 1963. – С. 24.
7. Словарь органических соединений / Под ред. И. Хейльброна, Г. Бэнбери. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1946. – Т. 2. – С. 381, 384.

УДК 541.128; 66.097; 66.012.46